

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-091244
(43)Date of publication of application : 25.04.1987

(51)Int.CL B01J 23/56
B01D 53/36

(21)Application number : 61-116247 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD
(22)Date of filing : 22.05.1986 (72)Inventor : OHATA TOMOHISA
TERUI SADA0
SHIRAISHI EIICHI

(30)Priority
Pri rity number : 36010937 Priority date : 23.05.1985 Priority country : JP
36013778 26.06.1985 JP

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain a catalyst simultaneously and effectively removing hydrocarbon, CO and NOx in the exhaust gas of an internal combustion engine at low temp., by supporting alumina modified cerium oxide and a noble metal such as platinum or rhodium preliminarily supported by activated alumina in a dispersed state by a refractory carrier.
CONSTITUTION: A water-soluble aluminum compound and/or alumina hydrate are infiltrated in a water insoluble cerium compound such as cerium carbonate and dried and backed to obtain alumina modified cerium oxide. At least one noble metal selected from platinum, palladium and rhodium is supported by activated alumina or alumina modified cerium oxide. In this case, by adding polybasic carboxylic acid, the noble metal can be supported in a highly dispersed state. An aqueous slurry is prepared from thus obtained noble metal-containing alumina powder and alumina modified cerium oxide and infiltrated in a monolithic carrier and the impregnated carrier is dried and backed to obtain a catalyst for purifying exhaust gas having excellent durability and purifying capacity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

X

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-91244

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月25日

B 01 J 23/56
B 01 D 53/36

104

A-7059-4G
A-8516-4D

審査請求 有 発明の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 排気ガス浄化用触媒

⑯ 特 願 昭61-116247

⑰ 出 願 昭61(1986)5月22日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)5月23日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭60-109372

㉑ 昭60(1985)6月26日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭60-137784

㉔ 発 明 者 大 幡 知 久 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社 触媒研究所内

㉕ 発 明 者 照 井 定 男 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社 触媒研究所内

㉖ 発 明 者 白 石 英 市 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社 触媒研究所内

㉗ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉘ 代 理 人 山 口 剛 男

明 細 書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 水不溶性のセリウム化合物に水溶性アルミニウム化合物およびアルミナ水和物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含浸し焼成して得られるアルミナ変性セリウム酸化物と、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属と、活性アルミナとからなる触媒組成物を一体構造を有するハニカム担体に担持させてなる排気ガス浄化用触媒。

(2) 貴金属は活性アルミナおよびアルミナ変性セリウム酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粉体に予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

(3) 貴金属は活性アルミナに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。

(4) 貴金属はアルミナ変性セリウム酸化物に予

め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。

(5) 貴金属はアルミナ変性セリウム酸化物および活性アルミナに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。

(6) アルミナ変性セリウム酸化物がセリウムのアルミニウムに対する原子比Ce/Alで1~20であることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

(7) 水不溶性セリウム化合物はその粒径が0.1~100ミクロンであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

(8) 水不溶性セリウム化合物が炭酸セリウム、酸化セリウムおよび水酸化セリウムよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

(9) セリウム化合物が炭酸セリウムであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

(10) 水溶性アルミニウム化合物が硝酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硫酸アルミニウム

よりなる群から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

01 水溶性アルミニウム化合物が硝酸アルミニウムであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

02 活性アルミナは $50 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有してなるものであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

03 完成触媒1g当たり、活性アルミナ $20 \sim 200 \text{ g}$ 、アルミナ変性セリウム酸化物 $10 \sim 150 \text{ g}$ 、白金とパラジウムの合計量 $0.1 \sim 5 \text{ g}$ およびロジウム $0.01 \sim 1 \text{ g}$ が担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。

04 ロジウムが活性アルミナに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(3)に記載の触媒。

05 ロジウムが活性アルミナに予め分散担持され、ついで該ロジウム担持活性アルミナに白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持させてなることを特徴

とする特許請求の範囲(4)に記載の触媒。

06 ロジウムがアルミナ変性セリウム酸化物に予め分散担持され、かつ白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属が活性アルミナに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(4)に記載の触媒。

07 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属が多塩基性カルボン酸の共存する含浸液を用いて粉体に分散して担持固定されてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。

08 粉体が活性アルミナであることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。

09 多塩基性カルボン酸の添加量が活性アルミナ 100 g に対し $0.1 \sim 30 \text{ g}$ である含浸液を用いてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。

10 多塩基性カルボン酸がシュウ酸であることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。

11 多塩基性カルボン酸がクエン酸であることを

とする特許請求の範囲(4)に記載の触媒。

09 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属が予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(3)に記載の触媒。

10 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属が予め分散担持され、ついで該担持活性アルミナにロジウムを分散担持させてなることを特徴とする特許請求の範囲(4)に記載の触媒。

11 白金、パラジウムおよびロジウムが活性アルミニウムに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(3)に記載の触媒。

12 ロジウムがアルミナ変性セリウム酸化物に予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(4)に記載の触媒。

13 ロジウムがアルミナ変性セリウム酸化物に予め分散担持されてなり、これに活性アルミナと、白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属とが混合されてなることを

特徴とする特許請求の範囲(4)に記載の触媒。

3. 発明の詳細な説明

技術分野：

本発明は排気ガス浄化用触媒に関するものである。詳しく述べると本発明は排気ガス中に含まれる有害成分である炭化水素（以下HCとする）、一酸化炭素（以下COとする）および窒素酸化物（以下 NO_x とする）を除去するための触媒に関するものである。さらに詳しく述べると、本発明は内燃機関が空気対燃料比（A/F）の化学量論的当量点近辺で運転される際、その排ガス中のHC、COおよび NO_x を、同時に、低温で効率的に除去する排気ガス浄化用触媒に関するものである。

従来技術：

従来、自動車のような内燃機関から排出される排気ガスの浄化用触媒は多数提案されており、現在では、CO、HCおよび NO_x を同時に除去する三元触媒が主流となってきている。

上記の排気ガス浄化用触媒は大きくわけて担体と触媒活性種から構成されており、触媒活性種と

しては白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)などの貴金属が主として使用されている。そしてこれら触媒活性種の貴金属の触媒作用を促進させたり、安定化させるためにセリウム、ランタン、プラセオジムなどの希土類化合物、鉄、コバルト、ニッケルなどの第Ⅷ族化合物、ナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属化合物、バリウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属化合物などから選ばれたものが、一般的に助触媒として使用され、とりわけ希土類元素であるセリウムの酸化物が有用である。

セリウム酸化物は、一般的に酸素貯蔵効果、水性ガスシフト反応促進効果、貴金属の分散性向上効果、耐熱性向上効果を持つと言われており、このセリウム酸化物をいかに有効に利用するかが、大きな問題となっている。

近年、自動車の省燃費化等により排気ガス温度が低下する傾向にあるため、低温におけるCO、HCおよびNO_xの浄化性能に優れた三元触媒が強く求められている。従来のロジウムを含有する排気

ガス浄化用触媒を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、貴金属の活性アルミナへの担持方法を改良することによって低温におけるCO、HCおよびNO_xの浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の別の目的は、低温活性の優れた排気ガス浄化用触媒の製法を提供することにある。

手段：

これらの諸目的は、水不溶性のセリウム化合物に水溶性アルミニウム化合物およびアルミナ水和物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含浸し焼成して得られるアルミナ変性セリウム酸化物と、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属と、活性アルミナとからなる触媒組成物を耐火性担体に担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒により達成される。

本発明は、つぎのごとき実施態様を含むものである。

(1) 触媒組成物が、白金、パラジウムおよびロジ

問題点：

したがって、本発明の目的は、排気ガス浄化用触媒において必須成分になりつつある酸化セリウムの機能を向上させることにある。本発明の他の目的は、酸化セリウムの酸素貯蔵効果および水性ガスシフト反応促進効果を高めることによって、排気ガス浄化処理におけるCO転化率を向上させ、かつCO、HCおよびNO_xを同時に高水準で浄化しうるA/F領域、すなわちウィンドウ幅を広げた排

気ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、貴金属の活性アルミナへの担持方法を改良することによって低温におけるCO、HCおよびNO_xの浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の別の目的は、低温活性の優れた排気ガス浄化用触媒の製法を提供することにある。

手段：

これらの諸目的は、水不溶性のセリウム化合物に水溶性アルミニウム化合物およびアルミナ水和物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含浸し焼成して得られるアルミナ変性セリウム酸化物と、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属と、活性アルミナとからなる触媒組成物を耐火性担体に担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒により達成される。

本発明は、つぎのごとき実施態様を含むものである。

(1) 触媒組成物が、白金、パラジウムおよびロジ

ガス浄化用ハニカム触媒における貴金属の担持方法としては、一体型ハニカム担体に活性アルミナをコーティングして得られた担体に含浸法を用いて担持する方法や、活性アルミナペレットに貴金属を含浸する方法が提案されているが、いずれの方法においてもロジウムは白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属(a)と同時に含浸担持されており、使用量が数量の範囲に限定されたロジウムの最適な分散担持状態が得られず、その結果として良好な触媒活性を得ることができなかった。一方、特開昭55-11043号公報に、貴金属(a)とロジウムをそれぞれ単独にアルミナペレットに担持する方法が開示されているが、この方法は、直径約3mmのアルミナペレットの表面にのみ貴金属の分布を形成させる方法である。

気ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、貴金属の活性アルミナへの担持方法を改良することによって低温におけるCO、HCおよびNO_xの浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の別の目的は、低温活性の優れた排気ガス浄化用触媒の製法を提供することにある。

手段：

これらの諸目的は、水不溶性のセリウム化合物に水溶性アルミニウム化合物およびアルミナ水和物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含浸し焼成して得られるアルミナ変性セリウム酸化物と、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属と、活性アルミナとからなる触媒組成物を耐火性担体に担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒により達成される。

本発明は、つぎのごとき実施態様を含むものである。

(1) 触媒組成物が、白金、パラジウムおよびロジ

ウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属と、活性アルミナと、アルミナ変性セリウム酸化物との混合物である排気ガス浄化用触媒。

- (2) 触媒組成物が、白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属と、予めロジウムを分散担持した活性アルミナと、アルミナ変性セリウム酸化物との混合物である排気ガス浄化用触媒。
- (3) 触媒組成物が、予めロジウムを分散担持した活性アルミナにさらに白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持したものと、アルミナ変性セリウム酸化物との混合物である排気ガス浄化用触媒。
- (4) 触媒組成物が、予め白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持した活性アルミナと、ロジウムと、アルミナ変性セリウム酸化物との混合物である排気ガス浄化用触媒。
- (5) 触媒組成物が、予め白金およびパラジウムよ

なる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持したアルミナ変性セリウム酸化物と、活性アルミナと、ロジウムとの混合物である排気ガス浄化用触媒。

- 00 触媒組成物が、予め白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持したアルミナ変性セリウム酸化物と、予めロジウムを分散担持した活性アルミナとの混合物である排気ガス浄化用触媒。
 - 01 触媒組成物が、予めロジウムを分散担持したアルミナ変性セリウム酸化物にさらに白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた貴金属を分散担持したものと、活性アルミナとの混合物である排気ガス浄化用触媒。
 - 02 触媒組成物が、予め白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた貴金属を分散担持したアルミナ変性セリウム酸化物にさらにロジウムを分散担持したものと、活性アルミナとの混合物である排気ガス浄化用触媒。
- これらのうち、(1)、(3)および(5)~(8)の触媒が好

りなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持した活性アルミナにさらにロジウムを分散担持したものと、アルミナ変性セリウム酸化物との混合物である排気ガス浄化用触媒。

- (6) 触媒組成物が、予め白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持した活性アルミナと、アルミナ変性セリウム酸化物との混合物である排気ガス浄化用触媒。
- (7) 触媒組成物が、予めロジウムを分散担持したアルミナ変性セリウム酸化物と、活性アルミナと、白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属との混合物である排気ガス浄化用触媒。
- (8) 触媒組成物が、予めロジウムを分散担持したアルミナ変性セリウム酸化物と、白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持した活性アルミナとの混合物である排気ガス浄化用触媒。
- (9) 触媒組成物が予め白金およびパラジウムより

ましく、特に(3)、(5)、(7)および(8)の触媒が特に優れた効果を与える。すなわち、(3)および(5)の触媒においては、活性アルミナ粉体に貴金属を担持する際に、(a)まずロジウムを活性アルミナ粉体に分散して固定担持したのち、白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散して担持固定するか、あるいは(b)前記貴金属を活性アルミナ粉体に分散して固定担持したのち、ロジウムを分散して担持固定することにより、貴金属、特に使用量が微量に限定されたロジウムを高分散に維持できる。また(7)および(8)の触媒においては、アルミナ変性セリウム酸化物上にロジウムを分散して担持固定することによって、アルミナ変性セリウムの優れた酸素貯蔵能力および水性ガスソフト促進効果を主要な活性元素であるロジウムに有効に作用させることができるとともに、ロジウムの熱安定性が向上する。

作用：

本発明による排気ガス浄化用触媒において使用される触媒組成物は、前記(1)から(9)までのいずれ

の方法によっても製造することができる。

この触媒組成物において使用される水不溶性セリウム化合物としては、酸化セリウム、水酸化セリウム、炭酸セリウム、等が挙げられ、特に炭酸セリウムが好ましい。この水不溶性セリウム化合物は微粉末状で使用され、その粒径は0.1~100ミクロンである。また、水溶性アルミニウム化合物および/またはアルミナ水和物としては、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ジブサイト、バイヤライト、ペーマイト、アルミナゲル、アルミナゾル等が挙げられ、特に硝酸アルミニウムが好ましい。

かかる水不溶性セリウム化合物と水溶性アルミニウム化合物および/またはアルミナ水和物の使用割合は、とくに限定はされず、有効にアルミナ変性されたセリウム酸化物がえられるが、好適にはセリウムとアルミニウムの原子比で、 $Se/Al = 1 \sim 20$ 、とくに好ましくは $Se/Al = 2 \sim 10$ である。水不溶性セリウム化合物に水溶性アルミニウム化合物および/またはアルミナ水和物を含浸

が、平均粒子径が1~500 μm 、とくに50~300 μm の範囲の粉体が好ましい。平均粒子径が500 μm を越えると貴金属が粒子の表面にのみ担持されて、粒子内部に担持されない部分が生じ、本発明の目的とする貴金属の均一で高分散の担持状態が得られ難い。

本発明に使用されるロジウム源は硝酸ロジウム、塩化ロジウム、硝酸ロジウム、ロジウムスルไฟト錯塩及びロジウムアンミン錯塩などが好ましい。また、白金源及びパラジウム源としては、塩化白金酸、ジニトロジアンミン白金、白金スルไฟト錯塩、白金テトラミンクロライド、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウムスルไฟト錯塩及びパラジウムテトラミンクロライドなどが好ましい。

なお、本発明にかかる触媒においては、活性アルミナ、セリウム、貴金属各成分の担持量に限定はないが、活性アルミナとして20~200g、とくに40~150g、アルミナ変性酸化セリウムとして10~150g、好ましくは30~100g、貴金属のうち白金、パラジウムについてはそ

の合計で100~300 μm で乾燥し、空气中300~700 $^{\circ}C$ で焼成して、アルミナ変性セリウム酸化物がえられる。かくしてえられた酸化物は通常のセリウム酸化物より構造的には格子欠陥が多いため、酸素貯蔵能力が高く、また水性ガスシフト反応に關与するスチームの活性化を促進する。このため、酸素貯蔵効果および水性ガスシフト反応促進効果などの機能が向上し、その結果として、従来の酸化セリウムを使用した触媒よりも飛躍的にCO、HCおよびNO_xの浄化性能が改善され、ウィンドウ幅も拡大するのである。

本発明において使用される活性アルミナとしては、比表面積50~180 m^2/g の活性アルミナが好ましく、その結晶形としては、 γ 、 δ 、 θ 、 κ 、 ϵ および η のいずれの形をとるものも使用可能である。またランタン、セリウム、ネオジウム等の希土類元素またはカルシウム、バリウム等のアルカリ土類元素の少くとも1種を0.1~30重量%担持された活性アルミナも使用可能である。

活性アルミナ粉体の粒度は、特に限定されない

の合計で0.1~5g、ロジウムについては0.01~1gの各範囲を触媒1 μm 当りそれぞれ担持せしめられる。

本発明においては、担体は耐火性の材質であればとくに限定されず、粒子状の担体でもモノリス状の担体でも、さらに板状、棒状、繊維状の担体でも使用されるが、とくに好ましくは一体構造を有するハニカム担体を使用される。この一体構造を有するハニカム担体は、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、とくにコーゼライト、ムライト、 α アルミナ、ゾルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ペタライト、スボジューメン、アルミノシリケート、珪酸マグネシウムなどを材料とするハニカム担体が好ましく、中でもコーゼライト質のものがとくに内燃機関用として好ましい。その他、ステンレスまたはFe-Cr-Al合金などの如き酸化抵抗性の耐熱金属を用いて一体構造体としたものも、使用される。これらモノリス担体は、押出成型法や、シート状素子を巻き固める方法など

で製造される。そのガス通過口（セル型状）の形は、六角形、四角形、三角形またはコルゲーション型のいずれであってもよい。セル密度（セル数／単位断面積）は150～600セル／平方インチであれば十分に使用可能で、好結果を与える。

貴金属を活性アルミナ粉体またはアルミナ変性セリウム酸化物に担持固定するとは、貴金属溶液を活性アルミナまたはアルミナ変性セリウム酸化物粉体に含浸し、乾燥後、焼成または還元操作によって貴金属を活性アルミナまたはアルミナ変性セリウム酸化物粉体に固定し、それ以後の操作酸性水溶液との混合操作で、貴金属が該粉体より容易に溶出したり移動したりしない担持状態をいう。

さらに、白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を活性アルミナまたはアルミナ変性セリウム酸化物粉体、特に活性アルミナ粉体に担持する際に、多塩基性カルボン酸を添加した該貴金属の溶液を用いることにより、該貴金属も高分散に担持できる。このように、

加が好ましい。

本発明における標準的な触媒製造方法は、つぎのとおりである：前記(1)ないし(4)の方法で調製された触媒組成物を所定量水性媒体中に分散せしめ、担体、例えばモノリス担体にコーティングしたのち、最終処理として100～200℃、好ましくは120～130℃で乾燥処理するか、または空气中で300～700℃、好ましくは400～500℃で焼成処理するか、又はヒドラジン等を用いた液相での還元処理あるいは水素ガス等を用いた気相での還元処理を施して完成触媒とする。

しかし、本発明による触媒の製造方法が上記方法のみに限定されないことはいうまでもない。

以下実施例にて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものでないことは言うまでもない。

実施例 1

市販コーゼライト質モノリス担体（日本碍子株式会社製）を用いて触媒を調製した。用いられたモノリス担体は、横断面が1インチ平方当り約

貴金属の前記粉体への担持方法を改良し、アルミナ変性セリウム酸化物を併用して製造された触媒は、ロジウムおよびその他の貴金属の活性を最大限に発揮し、特に低温における排気ガスの浄化性能が飛躍的に向上する。

本発明に使用される多塩基性カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの脂肪族多塩基性カルボン酸及びフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族多塩基性カルボン酸などが挙げられるが、特にシュウ酸またはクエン酸が好ましい。

多塩基性カルボン酸の添加量は、前記粉体、特に活性アルミナ粉体の種類、白金およびパラジウム塩の種類と担持量によって最適量が異なるが、塩化白金酸、ジニトロジアミン白金、硝酸パラジウムまたは塩化パラジウムの少くとも一種と比表面積50～180 m^2/g を有する活性アルミナ粉体との組合せの場合には、活性アルミナ粉体100 g に対し、多塩基性カルボン酸0.1～30 g の添

300個のガス流通セルを有するもので、外径33mm、長さ76mmの円柱状のもので約65 ml の体積を有した。

ジニトロ・ジアミン白金 ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$) の硝酸水溶液 (Pt 含量: 100 g/L) 60.5 ml と硝酸ロジウム水溶液 ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Rh 含量: 50 g/L) 20.0 ml とを加えさらに水を加えてなる320 ml 水溶液と表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ粉末350 g を十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、空气中500℃で1時間焼成して、 Pt 、 Rh 含有アルミナ粉体を調製した。

次に硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 65.3 g を溶解した150 ml 水溶液と炭酸セリウム粉末 (Ce 含有量: CeO_2 として47重量%) 319 g とを十分に混合し、130℃で5時間乾燥した後、500℃で1時間焼成し、アルミナ変性酸化セリウム ($\text{Ce}/\text{Al} = 5$ 原子比) を調製した。

上記のようにして得られた Pt 、 Rh 含有アルミナ粉体およびアルミナ変性酸化セリウムで水性スラリーを調製し、前記モノリス担体をこのスラリー

に1分間浸漬し、その後スラリーより引き上げ、セル内の過剰スラリーを圧縮空気でブローしてつまりをなくし、次いで130℃で3時間乾燥後、500℃で1時間焼成して完成触媒を得た。

この触媒1Lあたり、アルミナ70g、アルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 5原子比)30g、Pt 1.21gおよびRh 0.20gが担持されていた。

実施例2

塩化白金酸^酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 14.87g と塩化ロジウム($RhCl_3 \cdot 3H_2O$) 1.41g を溶解した水溶液 225ml と表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ粉末250gを混合し、130℃で3時間乾燥した後、500℃で1時間焼成して、Pt、Rh含有アルミナ粉体を調製した。

次に硝酸アルミニウム($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 77.8g を溶解した250ml水溶液と炭酸セリウム粉末(Ce含有量: CoO_2 として47重量%) 53.2gとを混合し、130℃で5時間乾燥したのち、500℃で1時間焼成しアルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 7原子比)を調製した。

ナ粉体とアルミナ変性酸化セリウムを用いて、実施例1と同様の方法で完成触媒を得た。

この触媒1Lあたり、アルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 10原子比)50g、Pd 1.28gおよびRh 0.13gが担持されていた。

実施例3-2

硝酸ロジウム水溶液(Rh含量: 50g/L) 20.0mlを純水で希釈した水溶液320mlと、表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ粉末350gを十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、空气中500℃で1時間焼成して、Rh含有アルミナ粉体を調製した。該Rh含有アルミナ粉体と実施例1で調製したアルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 5原子比)150gを十分に混合した後、該混合粉体とジエトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液(Pt含量: 100g/L) 60.5mlを純水で希釈した水溶液500mlを十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、空气中500℃で1時間焼成した。

上記のようにして得られたPt、Rh含有アルミナ粉体とアルミナ変性酸化セリウムを用いて実施例1と同様の方法で完成触媒を得た。

この触媒1Lあたり、アルミナ50g、アルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 7原子比)50g、Pt 1.12gおよびRh 0.11gが担持されていた。

実施例3-1

塩化パラジウム水溶液(Pd含量100g/L) 51.2mlと塩化ロジウム($RhCl_3 \cdot 3H_2O$) 1.33gを水に溶解させた水溶液360mlと表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ粉末400gを混合し、130℃で3時間乾燥した後、600℃で1時間焼成して、Pd、Rh含有アルミナ粉体を調製した。

次に硝酸アルミニウム($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 43.5gを溶解した200ml水溶液と炭酸セリウム粉末(Ce含有量: CoO_2 として47重量%) 42.6gとを混合し、130℃で5時間乾燥したのち、500℃で1時間焼成し、アルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 10原子比)を調製した。

上記のようにして得られたPt、Rh含有アルミ

上記のようにして得られた粉体で水性スラリーを調製し、以後実施例1と同様の方法で完成触媒を得た。

この触媒1Lあたり、アルミナ70g、アルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 5原子比)30g、Pt 1.21gおよびRh 0.20gが担持されていた。

実施例4

炭酸セリウムの代わりに水酸化セリウム粉末(Ce含有量: CoO_2 として72重量%)を用いた以外、実施例1と同様の方法で1Lあたりアルミナ71g、アルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 5原子比)31g、^{Pt}1.20g、Rh 0.20g担持されてなる触媒を調製した。

実施例5

硝酸アルミニウム水溶液の代わりにアルミナゾル(10重量%アルミナ含有)を使用した以外実施例1と同様の方法で1Lあたりアルミナ70g、アルミナ変性酸化セリウム(Ce/Al = 5原子比)30g、Pt 1.21gおよびRh 0.20g担持されてなる触媒を調製した。

比較例 1

アルミナ変性酸化セリウムの代わりに炭酸セリウムを500℃で1時間焼成してえた酸化セリウム粉末を用いた以外、実施例1と同様の方法で完成触媒を得た。

この触媒は1Lあたりアルミナ70g、酸化セリウム30g、Pt 1.21gおよびRh 0.20gが担持されていた。

比較例 2

実施例1において用いたのと同様の市販コーシエライト担体を用いて触媒を調製した。

硝酸第一セリウム($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 37.8gを溶解した700ml水溶液と表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ350gを十分に混合し130℃で5時間乾燥した後、600℃で2時間焼成した。

上記のようにして得られたセリウム含有アルミナ400gと、ジニトロ・ジアンミン白金($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$)の硝酸水溶液(Pt含量:100g/L)48.4mlと硝酸コジウム水溶液($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) (Rh含量:50g/L)16.0mlからなる

三元反応活性の評価は、市販の電子制御方式のエンジン(4気筒1800cc)を使用し、触媒を充填したマルチコンバーターをエンジンの排気系に建設して入口ガス温度400℃、空間速度90,000 hr^{-1} の条件で行なった。この際、外部発振器より1Hzサイン波型シグナルをエンジンのコントロールユニットに導入して空燃比(A/F)を±0.5 A/F、1Hzで振動させながらA/F=14.1から15.1の間を0.1 A/F間隔^ので測定点でCO、HCおよびNO_xの浄化率で測定した。

上記のようにして測定した値を、横軸にA/F、縦軸に浄化率をとってプロットして三元特性曲線を作成し、CO、NO両方とも浄化率80%以上を示すA/Fの範囲(80%ウインドウと呼ぶ)と、CO、NO浄化率曲線の交点(クロス・オーバー・ポイントと呼ぶ)の浄化率と、その交点のA/F値におけるHC浄化率とを求めて、触媒の性能を評価した。

評価結果を、第1表に示した。

360ml水溶液とを十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、500℃で1時間焼成し、触媒成分含有アルミナを調製した。

この触媒成分含有アルミナを用いて実施例1と同様の方法で完成触媒を得た。

この触媒1Lあたり、アルミナ70g、 CeO_2 30g、Pt 1.21gおよびRh 0.20gが担持されていた。

試験例 1

実施例1から実施例5までの触媒と比較例1および2の触媒を以下に示す耐久走行を行ったあと、三元反応活性を調べた。

市販の電子制御方式のエンジン(8気筒4400cc)を使用し、定常運転(回転数3000rpm)60秒間、減速(最低回転数1800rpm、減速時には燃料がカットされ、大過剰の酸素雰囲気になる。)7秒間という周期のモード運転を行い、入口ガス温度800℃、空間速度(SV)350,000 hr^{-1} という条件で、マルチコンバーターに充填された各々の触媒を50時間エージングした。

第1表 評価結果*

	80% ウインドウ	クロス・オーバー・ポイント		
		A/F	浄化率 (%)	HC浄化率 (%)
実施例 1	0.19	14.57	93.6	94.1
" 2	0.17	14.56	92.3	93.6
" 3-1	0.17	14.57	91.8	93.3
" 3-2	0.15	14.56	90.1	93.1
" 4	0.16	14.58	91.3	93.1
" 5	0.18	14.56	92.9	93.5
比較例 1	存在せず	14.56	79.6	92.0
" 2	"	14.57	76.3	91.0

* エージング条件: 入口ガス温度800℃、50時間

貴金属担持量: 1.41g/L

第1表より本発明のアルミナ変性セリウム酸化物を使用した実施例1~5の各触媒は、通常のセリウム酸化物^(セリウム酸化物)を使用した比較例1および2の触媒と比較して非常に優れた三元反応活性を示すことが明らか

である。

つぎに、上記エンジンエンジン後の実施例1と比較例1の触媒を用い、アルミナ変性セリウム酸化物による水性ガスをシフト反応促進効果と、酸素貯蔵効果の向上を以下に示す実験で調べた：流通系反応器を用い、CO 0.5%、H₂O 10%、CO₂ 14%およびバランス量のN₂からなる反応ガスを触媒に導入し、水性ガスをシフト反応のCO転化率を測定した。反応温度400℃かつ空間速度90,000 hr⁻¹の条件で試験を行なった。得られた結果を第2表に示した。

第2表 水性ガスをシフト反応の結果

触 媒	CO 転化率 (%)
実施例 1	27
比較例 1	10

第2表の結果より、アルミナ変性セリウム酸化物を用いた実施例1の触媒は、通常のセリウム酸化物を用いた比較例1の触媒よりCO転化率が高い。すなわち、アルミナ変性セリウム酸化物は、水性ガスをシフト反応を向上させる働きが大きいことが

てCOパルス効率よく酸化除去することがわかった。

実施例6

ジニトロ・ジアンミン白金 [Pt(NH₃)₂(NO₂)₂] の硝酸水溶液 (Pt含量：100 g/L) 31.8 mlを純水210 mlで希釈した水溶液を表面積100 m²/gを有する活性アルミナ粉末300 gを十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、空气中500℃で1時間焼成して、Pt含有アルミナ粉体を調製した。

次に硝酸アルミニウム [Al(NO₃)₃・9H₂O] 65.3 gを溶解した150 ml水溶液と炭酸セリウム粉末 (Ce含有量：CeO₂として47重量%) 31.9 gとを十分に混合し、130℃で5時間乾燥した後、500℃で1時間焼成してえられたアルミナ変性酸化セリウム150 gに硝酸ロジウム水溶液 [Rh(NO₃)₃・nH₂O] (Rh含量：50 g/L) 10.8 mlと水120 mlとを十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、500℃で1時間焼成し、Rh含有アルミナ変性酸化セリウム (Ce/Al = 5 原子比) を

明らかにである。

つぎに、同じ流通系反応器に第3表に示す酸化雰囲気モデルガスを流しながら、COをパルスとして一定量導入したときのCOパルスの転化率を測定した。反応温度400℃かつ空間速度90,000 hr⁻¹の条件で行なった。得られた結果を第4表に示した。

第3表 モデルガス組成

CO	0.4%	HC	1,200 ppm
NO	500 ppm	CO ₂	14%
H ₂	0.13%	O ₂	0.6%
H ₂ O	10%	N ₂	バランス

第4表 COパルス酸化実験結果

触 媒	COパルスの転化率 (%)
実施例 1	42
比較例 1	25

第4表の結果よりCOパルスにより急激に還元雰囲気になっても実施例1の触媒は、アルミナ変性セリウム酸化物の優れた酸素貯蔵能力によっ

て調製した。

上記のようにしてえられたPt含有アルミナ粉体とRh含有アルミナ変性酸化セリウムで水性スラリーを調製し、実施例1と同じモノリス担体をこのスラリーに一分間浸漬し、その後スラリーより引き上げ、セル内の過剰スラリーを圧縮空気でフローしてつまりをなくし、次いで130℃で3時間乾燥後、500℃で1時間焼成して完成触媒をえた。

この触媒1あたり、アルミナ100 g、アルミナ変性酸化セリウム (Ce/Al = 5 原子比) 50 g、Pt 1.06 gおよびRh 0.18 gが担持されていた。

実施例7

塩化白金酸 [H₂PtCl₆・6H₂O] 11.26 gを溶解した水溶液160 mlと表面積100 m²/gを有する活性アルミナ粉末200 gを混合し、130℃で3時間乾燥した後、500℃で1時間焼成して、Pt含有アルミナ粉体を調製した。

次に硝酸アルミニウム [Al(NO₃)₃・9H₂O] 54.4 g

を溶解した220 ml水溶液と炭酸セリウム粉末（Ce含有量： CeO_2 として47重量%）426 gとを混合し、130℃で5時間乾燥した後、500℃で1時間焼成してえられたアルミナ変性酸化セリウム200 gに塩化ロジウム（ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）1.84 gを溶解した水溶液160 mlを混合し、130℃で3時間乾燥した後、500℃で1時間焼成しRh含有アルミナ変性酸化セリウム（Ce/Al=8原子比）を調製した。

上記のようにしてえられたPt含有アルミナ粉体とRh含有アルミナ変性酸化セリウムを用いて実施例6と同様の方法で完成触媒をえた。

この触媒1 Lあたりアルミナ50 g、アルミナ変性酸化セリウム（Ce/Al=8原子比）50 g、Pt 1.06 gおよびRh 0.18 gが担持されていた。
実施例8-1

塩化パラジウム（ $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）8.50 gを水に溶解した水溶液260 mlと表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ粉体320 gを混合し、130℃で3時間乾燥した後、600℃で1時間焼成して

で調製したアルミナ変性セリウム（Ce/Al=5原子比）150 gを十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、500℃で1時間焼成しRh含有アルミナ変性酸化セリウムを調製した。該Rh含有アルミナ変性酸化セリウムと、表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ粉体300 gを十分に混合した後、該混合粉体と、ジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液（Pt含量：100 g/L）31.8 mlを純水で希釈した水溶液450 mlを十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後空气中500℃で1時間焼成した。

上記のようにして得られた粉体で水性スラリーを調製し、以後実施例6と同様の方法で完成触媒を得た。この触媒1 Lあたりアルミナ100 g、アルミナ変性酸化セリウム（Ce/Al=5原子比）50 g、Pt 1.06 gおよびRh 0.18 gが担持されていた。

比較例3

ジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液（Pt含量100 g/L）31.8 mlと、硝酸ロジウム水溶

Pd含有アルミナ粉体を調製した。

次にアルミナゾル（10重量%アルミナ含有）94.7 gと炭酸セリウム（Ce含有量： CeO_2 として47重量%）340 gと水100 gとを混合し、130℃で5時間乾燥した後、500℃で1時間焼成してえられたアルミナ変性酸化セリウム160 gと塩化ロジウム（ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）1.84 gを溶解した水溶液130 mlとを混合し、130℃で3時間乾燥した後、500℃で1時間焼成しRh含有アルミナ変性酸化セリウム（Ce/Al=5/1原子比）を調製した。

上記のようにしてえられたPd含有アルミナ粉体とRh含有アルミナ変性酸化セリウムを用いて実施例6と同様の方法で完成触媒をえた。

この触媒1 Lあたりアルミナ80 g、アルミナ変性酸化セリウム（Ce/Al=5原子比）40 g、Pd 1.06 gおよびRh 0.18 gが担持されていた。
実施例8-2

硝酸ロジウム水溶液（Rh含量：50 g/L）108 mlを純水で希釈した水溶液150 mlと、実施例6

液（Rh含量50 g/L）10.8 mlを純水200 mlで希釈した水溶液と、表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ粉体300 gを十分に混合し、130℃で3時間乾燥したのち、空气中で500℃で1時間焼成してPt、Rh含有アルミナ粉体を調製した。

上記のようにして得られたPt、Rh含有アルミナ粉体と、実施例6で用いたと同じアルミナ変性酸化セリウム150 gで水性スラリーを調製し、以後実施例6と同様の方法で完成触媒を得た。この触媒1 L当りアルミナ100 g、アルミナ変性酸化セリウム（Ce/Al=5原子比）50 g、Pt 1.06 gおよびRh 0.18 gが担持されていた。

比較例4

硝酸第一セリウム（ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）53 gを溶解した350 ml水溶液と表面積100 m^2/g を有する活性アルミナ420 gを混合し、130℃で5時間乾燥した後、600℃で2時間焼成した。このようにしてえられたセリウム含有アルミナ粉体を用いて水性スラリーを調製し、実施例6にかけると同様の方法でコージェライト担体上にセリウ

ム含有アルミナ層を形成した。引き続きジニトロ
シアンミン白金の硝酸水溶液を含浸し、120℃
で2時間乾燥した後、500℃で30分間焼成し
た。次いでこれに塩化ロジウム水溶液を含浸し、
120℃で2時間乾燥した後、500℃で30分
間焼成して完成触媒をえた。

この触媒1とあたりアルミナ140g、酸化セ
リウム7g、Pt 1.06gおよびRh 0.18gが担
持されていた。

比較例5

アルミナ変性酸化セリウムの代わりに、炭酸セ
リウムを500℃で1時間焼成してえた酸化セリ
ウム粉末を用いた以外、実施例6と同様の方法で
完成触媒をえた。

この触媒1とあたりアルミナ100g、酸化セ
リウム50g、Pt 1.06gおよびRh 0.18gが
担持されていた。

試験例2

実施例6～8の触媒と比較例3～5の触媒を、
以下に示す耐久走行を行なったあと、三元反応活

第5表より本発明のアルミナ変性セリウム酸化
物上にロジウムを分散担持した実施例6～8の触
媒は、非常に優れた三元反応活性を示した。特に
実施例6と比較例3との比較よりアルミナ変性セ
リウム酸化物上にロジウムを担持したことによる
活性向上が明らかである。また、実施例6と比較
例5との比較より通常のセリウム酸化物を使用し
た触媒よりもアルミナ変性セリウム酸化物を使用
した触媒の方が優れていることが再確認された。

実施例9

硝酸ロジウム水溶液(Rh含量:50g/L)5ml
を純水150mlで希釈した水溶液と表面積120
m²/gで平均粒子径が約100μの活性アルミナ粉
体150gを30分間充分に混合し、130℃で
3時間乾燥した後、空气中400℃で2時間焼成
して得られた粉体を乳鉢で粉砕して平均粒子径
が約100μのRh含有アルミナ粉体を調製した。

次にシュウ酸(C₂H₂O₄・2H₂O)6gを純水150
mlに溶解した水溶液に、ジニトロ・シアンミン白
金の硝酸水溶液(Pt含量:100g/L)12.5ml

性を調べた。試験例1と同じエンジン(8気筒
4400cc)かつ同じモード運転でマルサコンバー
タに充填された各々の触媒を、入口ガス温度800
℃で100時間エージングした。三元反応活性の
評価は、試験例1と全く同じエンジン(4気筒
1800cc)および測定条件で行なった。

評価結果を第5表に示した。

第5表 評価結果*

触 媒	80%ウイン ドウ幅	クロスオーバーポイント		
		A/F	CO, NO浄化率(%)	HC浄化率(%)
実施例 6	0.15	14.56	90	94
実施例 7	0.12	14.56	88	93
実施例 8-1	0.10	14.55	87	92
実施例 8-2	0.11	14.55	87	92
比較例 3	0.03	14.55	81	88
比較例 4	存在せず	14.54	70	80
比較例 5	存在せず	14.54	75	83

* エージング条件: 入口ガス温度800℃、
100時間

貴金属担持量: 1.24g/L

を加え充分に攪拌した。この水溶液と前記Rh含有
アルミナ粉体を30分間充分に混合し130℃で
3時間乾燥した後、空气中で400℃で2時間焼
成してRhおよびPt含有アルミナ粉体を調製した。
実施例1で用いたのと同じアルミナ変性酸化セリ
ウム粉末75gと、前記RhおよびPt含有アルミ
ナ粉体を硝酸水と共にボール・ミルで20時間湿
式粉砕し、コーティング用スラリーを調製した。
このコーティング用スラリーに前記モノリス担体
を一分間浸漬し、その後スラリーより取り出しセ
ル内の過剰スラリーを圧縮空気ですくって、全
てのセルの目詰りを除去した。次いで130℃で
3時間乾燥後空气中400℃で1時間焼成して完
成触媒を得た。

この触媒は、1L当りアルミナ100g、アル
ミナ変性酸化セリウム(Ce/AL=5原子比)50
g、Pt 0.83gおよびRh 0.17gが担持されて
いた。

実施例10-1

実施例9と同じ操作で調製したコーティング用

スラリーを、前記モノリス担体に実施例9と同様な操作でコーティングし、ついで130℃で3時間乾燥して完成触媒を得た。この触媒は、1ℓ当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

実施例10-2

厚さ60μのアルミニウムを含有するフェライトステンレススチールの薄板と、この薄板をピッチ2.5mmの波形に成形した波板とを交互に重ねて積層し、外径33mmφ、長さ76mmの円柱状の金属製モノリス担体を成型した。この担体は、横断面が1インチ平方当り約475個のガス流通セルを有していた。

実施例9と同じ操作で粉体を調製しボールミルで25時間湿式粉砕して得られた平均粒子径1.0μのコーティング用スラリーを上記金属製モノリス担体に実施例9と同様な操作でコーティングし、ついで130℃で3時間乾燥後、空气中で400℃で1時間焼成して完成触媒を得た。

実施例13

実施例11において、シュウ酸の代わりにクエン酸10gを使用する以外は、実施例11と同様な方法で、完成触媒を得た。

この触媒は、1ℓ当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83g、Rh 0.17gが担持されていた。

実施例14

実施例9において、硝酸ロジウム水溶液の代わりに塩化ロジウム水溶液(Rh含量:50g/L)5mlを使用する以外は実施例9と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は、1ℓ当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83g、Rh 0.17gが担持されていた。

実施例15

シュウ酸3gを純水150mlに溶解した水溶液に塩化白金酸水溶液(Pt含量:100g/L)125mlを加え充分に攪拌した水溶液と、実施例9と同様にしてえたRh含有アルミナ粉体150gを、30

この触媒は、1ℓ当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

実施例11

実施例9において、活性アルミナ粉体にまずジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液とシュウ酸水溶液を混合した水溶液を含浸してPtを担持した後、硝酸ロジウム水溶液を含浸してRhを担持したRhおよびPt含有アルミナ粉体を用いる以外は、実施例9と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は、1ℓ当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

実施例12

実施例9において、シュウ酸の代わりにクエン酸(C₆H₈O₇)10gを使用する以外は、実施例9と同様な方法で、完成触媒を得た。

この触媒は、1ℓ当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83g、Rh 0.17gが担持されていた。

分間充分に混合し、130℃で3時間乾燥した後空气中400℃で2時間焼成してRhおよびPt含有アルミナ粉体を調製した。

このRhおよびPt含有アルミナ粉体と、実施例1で用いたのと同じアルミナ変性酸化セリウム75gを使用して、実施例9と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は、1ℓ当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

実施例16

シュウ酸3gを純水150mlに溶解した水溶液に硝酸パラジウム水溶液(Pd含量:100g/L)を12.5ml加え、充分に攪拌した水溶液と、実施例9と同様にしてえたRh含有アルミナ粉体150gを30分間充分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、空气中400℃で2時間焼成して、RhおよびPd含有アルミナ粉体を調製した。

このRhおよびPd含有アルミナ粉体と、実施例1で用いたのと同じアルミナ変性酸化セリウム75

gを使用して、実施例9と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は1L当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pd 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

実施例17

実施例16において、硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化パラジウム水溶液(Pd含量:100g/L)を12.5ml用いた以外は実施例16と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は1L当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pd 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

実施例18

シュウ酸6gを純水150mlに溶解した水溶液に、ジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液(Pt含量:100g/L)8.9mlと、硝酸パラジウム水溶液(Pd含量:100g/L)3.6mlを加え充分に攪拌した水溶液を、実施例9と同様にしてえたRh含有アルミナ粉体150gと、30分間充分に混

で用いたのと同じアルミナ変性酸化セリウム75gを使用して、実施例9と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は1L当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

比較例7

比較例6においてジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液の代わりに塩化白金酸水溶液(Pt含量:100g/L)12.5mlを使用する以外は、比較例1と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は1L当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

比較例8

比較例6において、ジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液の代わりに、硝酸パラジウム水溶液(Pd含量:100g/L)12.5mlを使用する以外は比較例6と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は1L当り ~~アルミナ100g~~ アルミ

合し、130℃で3時間乾燥した後、空气中400℃で2時間焼成してRh、PtおよびPd含有アルミナ粉体を調製した。

このRh、PtおよびPd含有アルミナ粉体と、実施例1で用いたのと同じアルミナ変性酸化セリウム75gを使用して、実施例9と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は1L当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.59gおよびPd 0.24g、Rh 0.17gが担持されていた。

比較例9

硝酸ロジウム水溶液(Rh含量:50g/L)5mlと、ジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液(Pt含量:100g/L)12.5mlを、純水150mlに加え充分に攪拌した水溶液と、実施例9で用いたのと同じ活性アルミナ粉体150gを30分間充分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、空气中400℃で2時間焼成してRhおよびPt含有アルミナ粉体を調製した。

このRhおよびPt含有アルミナ粉体と実施例1

ナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pd 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

比較例9

比較例6においてジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液の代わりに塩化パラジウム水溶液(Pd含量:100g/L)12.5mlを使用する以外は、比較例6と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は1L当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pd 0.83gおよびRh 0.17gが担持されていた。

比較例10

比較例6においてジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液12.5mlの代わりに、ジニトロ・ジアンミン白金の硝酸水溶液(Pt含量:100g/L)8.9mlと、硝酸パラジウム水溶液(Pd含量:100g/L)3.6mlを使用する以外は、比較例6と同様な方法で完成触媒を得た。

この触媒は、1L当りアルミナ100g、アルミナ変性酸化セリウム50g、Pt 0.59g、Pd 0.24gおよびRh 0.17gが担持されていた。

さらに、本発明の担持方法がRhおよびPtの分散性を向上させることを明らかにするために、次の実施例に示す貴金属担持アルミナ粉体を調製した。

実施例 19

シュウ酸6gを純水150mlに溶解した水溶液にジニトロ・ジアミン白金の硝酸水溶液(Pt含量:100g/L)12.5mlを、純水150mlに加え充分に攪拌した水溶液と、実施例9で用いたと同じ活性アルミナ粉体150gを、30分間充分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、空气中400℃で2時間焼成して、Pt含有アルミナ粉体(粉体A-1)を調製した。

実施例 20

硝酸ロジウム水溶液(Rh含量:50g/L)5ml、シュウ酸6gおよびジニトロ・ジアミン白金の硝酸水溶液(Pt含量:100g/L)12.5mlを使用し、実施例9と同様な方法で、活性アルミナにRh担持後Ptを担持したRhおよびPt含有アルミナ粉体(粉体B-1)を調製した。

また触媒の低温での浄化性能は、三元反応活性の評価と同様な運転条件下で平均空燃比を14.6に固定し、排気系の触媒コンバーターの前に熱交換器を取り付けて、触媒入口温度を200℃から450℃まで連続的に変化させ、その時の触媒入口ガス組成と出口ガス組成を各々の触媒について分析して、CO、HCおよびNOの浄化率を求め、これにより評価した。

各々の触媒の三元反応活性は、上記の方法で得られたCO、HCおよびNOの浄化率対入口空燃比をグラフにプロットし、そのCO浄化率曲線とNO浄化率曲線の交点(クロスオーバーポイントと呼ぶ)の浄化率と、その交点の空燃比におけるHCの浄化率とを求めて評価の基準とした。

また、触媒の低温での浄化性能については、上記の方法で得られたCO、HCおよびNOの浄化率対入口温度をグラフにプロットし、浄化率が50%を示す入口温度(T_{50})を求めて、評価の基準とした。

次に、以上の評価方法により得られた結果を、第6表に示す。

比較例 11

シュウ酸を使用しない以外は、実施例19と同様な方法で、Pt含有アルミナ粉体(粉体A-2)を調製した。

比較例 12

硝酸ロジウム水溶液(Rh含量:50g/L)5mlおよびジニトロ・ジアミン白金の硝酸水溶液(Pt含量:100g/L)12.5mlを使用し、比較例6と同様な方法で、活性アルミナにRhおよびPtを同時に担持したRhおよびPt含有アルミナ粉体(粉体B-2)を調製した。

試験例 3

実施例9~18の触媒と比較例6~10の触媒の新品時および耐久走行後の触媒活性を調べた：試験例1と同じエンジン(8気筒4400cc)、同じモード運転でマルチコンバータに充填された各々の触媒を入口ガス温度800℃で100時間エージングした。三元反応活性の評価は試験例1と全く同じエンジン(4気筒1800cc)および条件で行なった。

第 6 表 評価結果

触 媒	三元反応活性		低温での浄化性能		
	クロス・オーバー・ポイント		CO 浄化温度	HC 浄化温度	NO 浄化温度
	CO, NO 浄化率(%)	HC 浄化率(%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
実施例 9	88	93	310	319	307
" 10-1	87	93	309	318	306
" 10-2	87	93	306	315	303
" 11	86	93	311	321	306
" 12	86	93	310	318	306
" 13	87	92	312	320	307
" 14	86	92	315	324	310
" 15	85	90	322	330	317
" 16	85	90	322	332	318
" 17	85	89	325	335	319
" 18	87	92	318	326	312
比較例 6	83	90	350	360	345
" 7	80	89	361	370	355
" 8	79	88	355	367	349
" 9	78	88	362	374	355
" 10	80	89	356	368	350

* エージング条件：入口ガス温度 800°C、100 時間
貴金属担持量：1.0 g/L

第 6 表から明らかなように、本発明が開示する貴金属担持方法によって調製された実施例 9~18 の触媒は、比較例の触媒に比べ三元反応活性が良好で、しかも低温での CO、HC および NO_x の浄化性能が非常に優れていた。

試験例 4

次に、実施例 19 および 20 および比較例 11 および 12 で調製した粉体 A-1、A-2、B-1 および B-2 の貴金属の分散を CO 吸着法により測定した。結果を第 7 表に示す。

第 7 表 貴金属の分散

	粉 体	貴金属	粉体 1g 当りの吸着 CO のモル数 (×10 ⁻⁵ モル)
実施例 19	A-1	Pt	3.4
比較例 11	A-2	Pt	2.5
実施例 20	B-1	Pt、Rh	6.3
比較例 12	B-2	Pt、Rh	5.0

第 7 表より明らかなように、実施例 19 の粉体 A-1 の Pt の分散はシュウ酸を使用しない比較例

11 の粉体 A-2 より非常にすぐれ、更に、本発明の実施例 9 に対応する実施例 20 の粉体 B-1 の Pt および Rh の分散は、比較例 6 に対応する比較例 12 の粉体 B-2 よりも非常にすぐれていた。これより本発明で開示した貴金属担持方法によって Pt、Rh 共に分散が向上することがわかる。この貴金属の分散の向上によって、本発明による触媒はすぐれた耐久性能と低温での浄化性能を示すと考えられる。

以上に述べたように本発明の排気ガス浄化用触媒は、Pt または Pd の少くとも一種と、Rh が共に均一でしかも高分散に担持された活性アルミナ粉体を使用することによって、従来よりもすぐれた耐久性能と、低温での浄化性能を示すものとなり、従来の自動車はもちろん、排気ガス温度が低下する傾向にある省燃費車や小型車の排気ガス浄化にもすぐれた効果を奏する。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口 剛 男

手 続 補 正 書 (特許法第17条の二の
規定による手続補正)

昭和61年 7 月 9 日

特許庁長官 宇賀道徳 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第116247号

2. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中 島 剛

4. 代理人

〒-100

東京都千代田区千代田1丁目2番2号

日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

電話 03 - 502 - 1651

山 口 剛 男

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

6. 補正の内容

(1) 添付別紙のとおり特許請求の範囲の記載を訂正する。

7. 添付書類の目録

(1) 訂正後の特許請求の範囲記載別紙 1通

<別紙>

訂正後の特許請求の範囲

- (1) 水不溶性のセリウム化合物に水溶性アルミニウム化合物およびアルミナ水和物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含浸し焼成して得られるアルミナ変性セリウム酸化物と、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属と、活性アルミナとからなる触媒組成物を一体構造を有するハニカム担体に担持させてなる排気ガス浄化用触媒。
- (2) 貴金属は活性アルミナおよびアルミナ変性セリウム酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の粉体に予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。
- (3) 貴金属は活性アルミナに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。

- (4) 貴金属はアルミナ変性セリウム酸化物に予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。
- (5) 貴金属はアルミナ変性セリウム酸化物および活性アルミナに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。
- (6) アルミナ変性セリウム酸化物がセリウムのアルミニウムに対する原子比Ce/Aで1~2.0であることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。
- (7) 水不溶性セリウム化合物はその粒径が0.1~100ミクロンであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。
- (8) 水不溶性セリウム化合物が炭酸セリウム、酸化セリウムおよび水酸化セリウムよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。
- (9) 水不溶性セリウム化合物が炭酸セリウムであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に

記載の触媒。

- (10) 水溶性アルミニウム化合物が硝酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硫酸アルミニウムよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。
- (11) 水溶性アルミニウム化合物が硝酸アルミニウムであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。
- (12) 活性アルミナは $50 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有してなるものであることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。
- (13) 完成触媒1g当たり、活性アルミナ $20 \sim 200 \text{ g}$ 、アルミナ変性セリウム酸化物 $10 \sim 150 \text{ g}$ 、白金とパラジウムの合計量 $0.1 \sim 5 \text{ g}$ およびロジウム $0.01 \sim 1 \text{ g}$ が担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の触媒。
- (14) ロジウムが活性アルミナに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲

予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(4)に記載の触媒。

- (20) ロジウムがアルミナ変性セリウム酸化物に予め分散担持されてなり、これに活性アルミナと、白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属とが混合されてなることを特徴とする特許請求の範囲(19)に記載の触媒。
- (21) ロジウムがアルミナ変性セリウム酸化物に予め分散担持され、かつ白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属が活性アルミナに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(19)に記載の触媒。
- (22) 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属が多塩基性カルボン酸の共存する含浸液を用いて粉体に分散して担持固定されてなることを特徴とする特許請求の範囲(2)に記載の触媒。
- (23) 粉体が活性アルミナであることを特徴とす

(3)に記載の触媒。

- (15) ロジウムが活性アルミナに予め分散担持され、ついで該ロジウム担持活性アルミナに白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を分散担持させてなることを特徴とする特許請求の範囲(14)に記載の触媒。
- (16) 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属が予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(3)に記載の触媒。
- (17) 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属が予め分散担持され、ついで該担持活性アルミナにロジウムを分散担持させてなることを特徴とする特許請求の範囲(16)に記載の触媒。
- (18) 白金、パラジウムおよびロジウムが活性アルミニウムに予め分散担持されてなることを特徴とする特許請求の範囲(3)に記載の触媒。
- (19) ロジウムがアルミナ変性セリウム酸化物に

る特許請求の範囲(22)に記載の触媒。

- (24) 多塩基性カルボン酸の添加量が活性アルミナ 100 g に対し $0.1 \sim 30 \text{ g}$ である含浸液を用いてなることを特徴とする特許請求の範囲(23)に記載の触媒。
- (25) 多塩基性カルボン酸がシュウ酸であることを特徴とする特許請求の範囲(22)に記載の触媒。
- (26) 多塩基性カルボン酸がクエン酸であることを特徴とする特許請求の範囲(22)に記載の触媒。